

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/029063 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
9/46, 9/32, 9/30, 9/40, 9/38

C07F 9/53,

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010150

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. September 2003 (12.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 44 684 24. September 2002 (24.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAASE, Matthias [DE/DE]; Am Klipfelstor 4, 67346 Speyer (DE). MAS-SONNE, Klemens [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

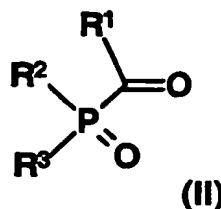
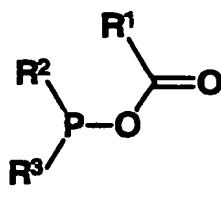
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ACYLPHOSPHINE OXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACYLPHOSPHINOXIDEN



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing aromatic acylphosphine oxides (II) by reacting aromatic carboxyphosphines (I) so as to obtain said acylphosphine oxides (II).

(57) Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung von

aromatischen Acylphosphinoxiden (II), in dem aromatische Carboxyphosphine (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden.

## Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

## Beschreibung

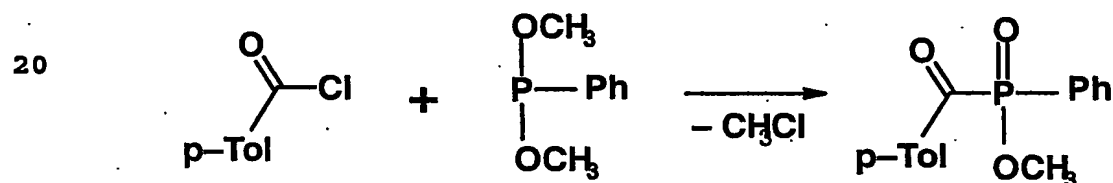
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden. Diese Substanzklasse findet beispielsweise als Photoinitiator beziehungsweise Ausgangssubstanz für deren Synthese in strahlungshärtbaren Lacksystemen Anwendung.

10

Monoacylphosphinoxide sind als Photoinitiatoren bekannt z.B. aus der EP-A 7508. Bisacylphosphinoxide und ihre Verwendung als Photoinitiatoren sind beispielsweise bekannt aus der EP-A 184 085.

15 Bekannt ist die Synthese von Acylphosphinoxiden in einer Arbusov-Umlagerung durch Umsetzung von Alkoxyphosphinen und Säurechloriden aus der EP-B 7 508:



25 Darin bedeuten p-Tol = 4-Methylphenyl und Ph = Phenyl.

Bei diesem Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Alkoxyphosphinen treten als unerwünschte Nebenkomponenten in stöchiometrischen Mengen Al-

30 kylchloride auf, die einen entsprechenden Entsorgungsaufwand erforderlich machen. Das Carbonsäurechlorid wird aufwendig durch Umsetzung mit Chlorierungsmitteln wie Thionylchlorid aus der korrespondierenden Carbonsäure erhalten. Das Alkoxyphosphin ist unter stöchiometrischem Einsatz einer Hilfsbase aus dem entsprechenden Halogenphosphin zugänglich. In der Regel ist noch eine

35 Abtrennung der neutralisierten Hilfsbase notwendig.

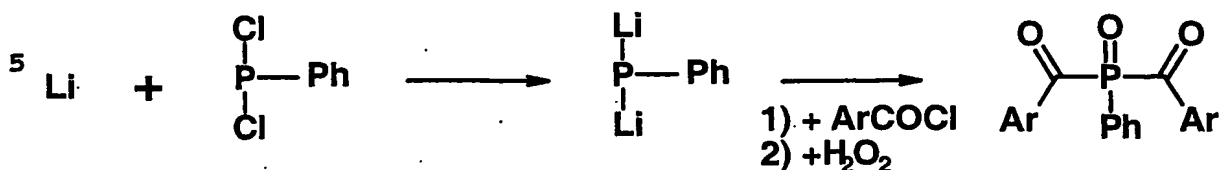
Aus US 5 472 992 ist die Synthese von Bisacylphosphinen bekannt, in der ein Phosphin in Gegenwart einer Base diacyliert und an-

40 schließend oxidiert wird.

Nachteilig an diesen Synthesemethoden ist jedoch, daß flüchtige, giftige und übelriechende Phosphine verwendet werden müssen.

45 Aus der WO 00/32612 ist weiterhin die Synthese von Acyl- und Bisacylphosphinen bekannt, in der ein organisches Phosphorylhalogenid mit einem Alkalimetall oder Magnesium/Lithium in Kontakt ge-

bracht wird und die dabei entstehenden metallierten Phosphine dann mit einem Säurechlorid umgesetzt werden:



10 Darin bedeuten Ph = Phenyl und Ar = Aryl.

Hierbei werden die Chlorphosphine z.B. durch Umsetzung mit metallischem Natrium oder Lithium zunächst metalliert und anschließend mit dem Carbonsäurechlorid umgesetzt. Anschließend muß das Acylphosphan noch zum Acylphosphinoxid oxidiert werden.

Ein einfacherer Zugang zu der Substanzklasse der Acylphosphinoxide wäre wünschenswert. Hierbei sollten keine Alkylhalogenide als Koppelprodukte, die eine aufwendige Entsorgung nach sich ziehen, anfallen. Es wäre zudem wünschenswert, direkt Carbonsäuren in die Synthese einzusetzen, ohne erst die korrosiven Säurechloride über einen zusätzlichen Verfahrensschritt herstellen zu müssen. Weiterhin wäre es hilfreich, direkt die Chlorphosphine in die Synthese einzusetzen, ohne zunächst die für die Arbusov-Reaktion notwendigen Alkoxyphosphine bzw. metallierten Phosphide aus den Chlorphosphinen herstellen zu müssen.

Die Bildung von Carboxyphosphinen durch Umsetzung der Natriumsalze der Carbonsäuren mit Chlorphosphinen wird in Chemiker-Zeitung, Jahrgang 107, Nr. 4, 1983, Seiten 121-126 (H. Bollmacher, P. Sartori, "Über Di- und Tricarboxyphosphine") beschrieben.

Alternativ zu dieser Umsetzung mit Natriumsalzen der Carbonsäure kann auch die freie Säure in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer Hilfsbase mit den Chlorphosphinen umgesetzt werden: Chemiker-Zeitung, Jahrgang 106, Nr. 11, 1982, Seiten 391-395 (H. Bollmacher, P. Sartori, "Über Diphenylcarboxyphosphine"). Bollmacher und Sartori berichten ferner über die Reaktivität von Carboxydiphenylphosphinen gegenüber Aminen, beispielsweise Diethylamin oder Pyridin, wonach Carboxydiphenylphosphine zu Diphenylphosphinigsäure-diethylamid reagieren beziehungsweise in ihre Anhydride zerfallen.

J. Brierley, J.I. Dickstein und S. Trippett berichten in Phosphorus and Sulfur, Bd. 7, 1979, Seiten 167-169 über erfolglose Versuche, Phosphorane mit 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy-Gruppen herzu-

stellen (Seite 168, linke Spalte) und beschreiben die Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin.

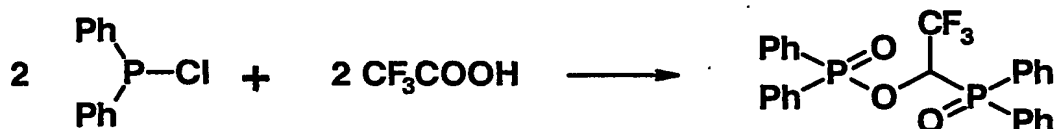
Aus E. Lindner, J.C. Wuhrmann, Z. Naturforsch. 36b, 1981, Seiten 297-300 ist bekannt, daß sich Perfluoracyloxydiphenylphosphane bei Raumtemperatur in die entsprechenden Perfluoracyldiphenylphosphinoxide umlagern, während Aroyloxydiphenylphosphine dies nicht tun und sowohl thermisch als auch gegen Nucleophile stabil sind.

10

Lediglich bei Perfluoracyloxydiphenylphosphanen konnte eine Umlagerung zu Acylphosphinoxiden beobachtet werden.

P. Sartori, R.H. Hochleitner und G. Hägele beschreiben in Z. Naturforsch. 31b, 1976, Seiten 76 - 80 dagegen die Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Trifluoressigsäure zu Diphenylphosphinsäure-1-diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethylester bei Temperaturen bis zu 170°C:

20



25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen neuen Syntheseweg für aromatische Phosphinoxide zu entwickeln, bei dem keine stöchiometrischen Mengen Alkylchloride freigesetzt werden, keine aufwendigen Metallierungen durchgeführt werden müssen und von freien Carbonsäuren oder deren Salzen ausgegangen werden kann.

30

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acylphosphinoxiden (II) in dem aromatischen Carboxyphosphinen (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden,

35



40

(I)

(II)

worin

45

- 5** **R<sup>1</sup>** C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden aromatischen Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, und
- 10** **R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>** unabhängig voneinander C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryloyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-,
- 15** Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, ferner ein Metall, eine Gruppe -O-Kation<sup>+</sup> oder Halogen,
- 20** bedeuten.

Darin bedeuten

- 25** gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminoethyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobu-

tyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 5 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkoxy beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, 10 iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 15 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 8-Methoxy-1,5-dioxooctyl, 12-Methoxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Methoxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 8-Ethoxy-1,5-dioxooctyl, 12-Ethoxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Ethoxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 20 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, 10-Methoxy-1,6-dioxodecyl, 15-Methoxy-1,6,11-trioxopentadecyl, 10-Ethoxy-1,6-dioxodecyl oder 15-Ethoxy-1,6,11-trioxopentadecyl,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 30 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 35 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

40 Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

45 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

## 5 Weiterhin bedeutet

- gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 10 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Octenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Octadecenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Methoxyallyl, 3-Methoxyallyl, 2-Ethoxyallyl, 3-Ethoxyallyl oder 1- oder 2-Chlorvinyl,
- 15 gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Die- 20 thylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 25 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

- gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl bei- 30 spielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie 35 ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

- ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, 40 Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl,

ein gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylacyl, Propionyl, n-Butyryl, iso-Butyryl, sek-Butyryl, tert-Butyryl, Stearyl, Trifluoracetyl, Chloracetyl, Dichloracetyl, Trichloracetyl, Pentafluorpropionyl oder Phenylacetyl,

ein gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryloyl Benzoyl, 2-, 3- oder 4-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)benzoyl, 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl, 2-, 3- oder 4-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy)benzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)benzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dichlorbenzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy)benzoyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)benzoyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Trichlorbenzoyl oder 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy)benzoyl,

ein Metall beispielsweise ein Äquivalent eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al oder Sn und

Halogen beispielsweise F, Cl, Br oder I.

Ferner steht in einer Gruppe -O-Kation<sup>+</sup> der Begriff Kation<sup>+</sup> für ein Äquivalent eines Kations der oben aufgeführten Metalle oder eines Ammoniumions, wie sie beispielsweise in der EP-A1 62 839, S. 3, Z. 26 bis S. 4, Z. 3 mit den dort definierten Bedeutungen für die Reste R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> aufgeführt sind.

Die Anzahl der Substituenten in den angegebenen Resten ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie bei Resten mit ein bis drei Kohlenstoffatomen bis zu 3 Substituenten, bevorzugt bis zu 2 und besonders bevorzugt bis zu einem. Bei Resten mit vier bis sechs Kohlenstoffatomen beträgt sie in der Regel bis zu 4 Substituenten, bevorzugt bis zu 3 und besonders bevorzugt bis zu einem. Bei Resten mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen beträgt sie in der Regel bis zu 6 Substituenten, bevorzugt bis zu 4 und besonders bevorzugt bis zu zwei.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylbedeutet im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert.-Butyl, wenn nicht anders erwähnt bevorzugt Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt Methyl.

R<sup>1</sup> ist bevorzugt Phenyl, Toly, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphe-



nyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methylnaph-  
 5 thyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrryl oder Dimethylpyrryl.

10

R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt Phenyl, Toly,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-iso-Propylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6- oder

15 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methylnaphthyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dinitrophenyl oder ortho-substituierte Phenyle, wie 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl oder 2-Chlorphenyl.

20 R<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt Phenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Chlorphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl,

25 2,6-Dichlorphenyl oder 2,6-Dinitrophenyl.

R<sup>1</sup> ist insbesondere 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl und speziell 2,4,6-Trimethylphenyl.

30

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander bevorzugt 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxo-

35 hexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hy-

40 droxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl, Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphe-

nyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4-  
5 oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.

- 10 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander besonders bevorzugt Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl,  
15 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl,  
20 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 2-Butenyl, 2-Phenylvinyl, Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.  
30

- R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl,  
40 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.

- R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl,  
45

2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander speziell Phenyl oder 4-Methylphenyl.

Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind aromatische Carboxyphosphine (Ia), worin die in Formel (I) genannten Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> folgende Bedeutungen haben:

10

R<sup>1</sup> ist bevorzugt Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2-3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methyl-naphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 20 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrryl oder Dimethylpyrryl.

R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt Phenyl, Toly,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 25 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-iso-Propylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methyl-naphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dinitrophenyl oder ortho-substituierte Phenyle, wie 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl oder 2-Chlorphenyl.

R<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt Phenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Chlorphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl oder 2,6-Dinitrophenyl.

40

R<sup>1</sup> ist insbesondere Phenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl.

45 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können unabhängig voneinander die oben angeführten Bedeutungen annehmen.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander bevorzugt 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl, Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.

25

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander besonders bevorzugt Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 2-Butenyl, 2-Phenylvinyl, Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.

45

## 12

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 5 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Phenyl, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- 10 oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.

15 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

20 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander speziell Phenyl, 4-Methylphenyl oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie 25 gleich, außer wenn einer der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 2,4,6-Trimethylbenzoyl ist, in diesem Fall ist der andere bevorzugt Phenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind die folgenden Carboxyphosphine, in denen

30 R<sup>1</sup> ausgewählt ist unter den oben angeführten aromatischen Resten, die in mindestens einer ortho-Position zur Carbonylgruppe mit einem anderen Rest als Wasserstoff substituiert sind und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe 35 Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

40 Ganz besonders sind solche der genannten Carboxyphosphine (Ia) bevorzugt, in denen

R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylphenyl, 2-Chlorphenyl und 2-Methoxyphenyl und 45

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Speziell sind solche der genannten Carboxyphosphine (Ia) bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich sind.

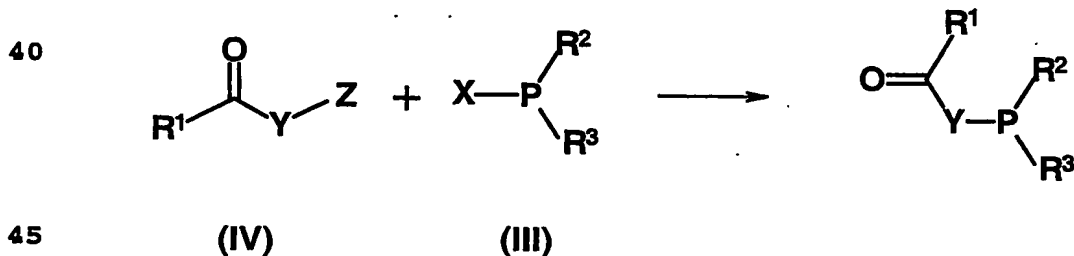
10 Diese Carboxyphosphine (Ia) stellen wertvolle Zwischenprodukte in der Synthese der entsprechenden Acylphosphine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dar.

Die Synthese von Carboxyphosphinen (I) ist aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus den eingangs zitierten Literaturstellen.

Nach dem Stand der Technik wird beispielsweise das Natriumsalz der Carbonsäure in Diethylether bei niedrigen Temperaturen (0°C) mit einem Chlorphosphin umgesetzt, wobei NaCl ausfällt und das Carboxyphosphin in Lösung bleibt. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert. Wird das Lösemittel entfernt, bleibt das Carboxyphosphin als Öl oder Feststoff zurück.

25 Statt des Natriumsalzes der Carbonsäure kann auch die freie Carbonsäure in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt werden, wobei lt. H. Bollmacher, P. Sartori, Chemiker-Zeitung, Jahrgang 106, Nr. 11, 1982, Seite 392 die Carboxyphosphine durch die Hilfsbase teilweise in die Anhydride zersetzt werden, was bei dieser Synthesemethode zu schlechten Ausbeuten führt. Die in der Literatur beschriebenen Herstellungsmethoden sind aufwendig, insbesondere, weil das Salz der Hilfsbase als Feststoff anfällt und weil die Reaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden muß.

35 Carboxyphosphine sind erfindungsgemäß beispielsweise gemäß der folgenden Reaktionsgleichung erhältlich:



Darin haben  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angeführten Bedeutungen.

Ferner bedeuten

- 5 X Halogen, Pseudohalogen, un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff oder Sulfuryloxy, bevorzugt Halogen,
- Y Sauerstoff, Schwefel, un- oder monosubstituierten Stickstoff, bevorzugt Sauerstoff und
- 10 Z Wasserstoff, oder ein Äquivalent eines Kations.

Darin bedeuten

- 15 Halogen beispielsweise F, Cl, Br oder I, bevorzugt Cl,

Pseudohalogen beispielsweise CN, OCN oder SCN,

- un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff  $-NH_2$ ,  $-NHR^2$  oder  $-NR^2R^3$  beziehungsweise  $-NH-$  oder  $-NR^2-$ , wobei  $R^2$  und  $R^3$  die gleichen Bedeutungen haben, wie oben aufgeführt, jedoch von  $R^2$  und  $R^3$  in der Verbindung (III) verschieden sein können, bevorzugt handelt es sich um ein ein-, zwei- oder dreifach mit Wasserstoff oder  $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes Stickstoffatom, und

- 25 Sulfuryloxy beispielsweise Tosylat, Brosylat, Mesylat oder Triflat.

- Kationen können dabei beispielsweise protonierte Hilfsbasen
- 30 (siehe unten) oder solche sein, wie in der EP-A 62 839 aufgeführt, also Äquivalente eines Kations der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems mit einem Molgewicht unter 138, Ammoniumionen, abgeleitet von quartären Ammoniumionen oder Triethylendiammoniumionen, oder Phosphoniumionen, bevorzugt protonierte Hilfs-
- 35 basen,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres mit  $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes Ammonium und besonders bevorzugt protonierte Hilfsbasen.

- Die Umsetzung der Komponenten (IV) und (III) miteinander kann er-
- 40 findungsgemäß in Substanz oder als Dispersion oder Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen beispielsweise  $-20^\circ C$  und  $160^\circ C$  erfolgen, bevorzugt zwischen 0 und  $140^\circ C$ , besonders bevorzugt zwischen 50 und 120 und insbesondere zwischen 60 und  $100^\circ C$ , bevorzugt in Gegenwart einer Hilfsbase.

Die Dauer der Reaktion beträgt in der Regel von wenigen Minuten bis mehrere Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 10 bis 300 Minuten, ganz besonders bevorzugt 30 bis 200 Minuten.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung der Komponenten (IV) und (III) zu Carboxyphosphinen mit der Umlagerung der entstandenen Carboxyphosphinen zu Acylphosphinoxiden gekoppelt werden, indem die Komponenten (IV) und (III) bei Temperaturen bis zu 240°C miteinander umgesetzt werden, ohne daß eventuell entstehende Zwischenprodukte isoliert werden. Die Reaktionstemperatur kann während einer solchen Umsetzung gleichbleiben oder in deren Verlauf angehoben werden.

15 Als Hilfsbase sind solche geeignet, die protoniert als Salz mit den anionischen Verbindungen von (IV)  $R^1(CO)Y^-$  oder (III)  $X^-$  ein Salz mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 160°C bildet, besonders bevorzugt unterhalb von 100°C und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 80°C bilden.

20

Bevorzugte Hilfsbasen sind solche, wie sie in der deutschen Patentanmeldung vom 24.01.2002 mit dem Aktenzeichen 10202838.9 aufgeführt sind, dort besonders die im Einreichtext auf S. 6, Z. 37 bis S. 14, Z. 42 aufgeführten:

25

Besonders bevorzugt sind 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin ( $\alpha$ -Picolin), 3-Methylpyridin ( $\beta$ -Picolin), 4-Methylpyridin ( $\gamma$ -Picolin), 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyridin, 30 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol, 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 35 nylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol.

Ganz besonders bevorzugt sind 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin, insbesondere bevorzugt 40 ist 1-Methylimidazol.

Als Lösungsmittel können beispielsweise Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Cyclohexan, Cyclopentan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Petrolether, Aceton, Isobutylmethylether, Diethylketon, Diethylether, tert.-Butylmethylether, tert.-Butylethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Methylacetat, Dimethylformamid, 45 Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Gemische davon verwendet werden.



den. Bevorzugt wird ein Lösungsmittel verwendet, das mit dem oben angeführten Salz der Hilfsbase nicht mischbar ist.

Wird in der Synthese keine Hilfsbase eingesetzt, die ein flüssi-  
5 ges Salz bildet, so wird das Carboxyphosphin (I) wie im Stand der Technik beschrieben aus dem Reaktionsgemisch entfernt, beispielsweise durch Filtration, Kristallisation, Extraktion, Destillation oder Rektifikation.

- 10 Wenn dagegen in der Reaktion ein flüssiges Salz behildet worden ist, wird dieses bevorzugt mittels einer flüssig-flüssig-Phasentrennung bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des flüssigen Salzes, bevorzugt 5 bis 30 °C oberhalb des Schmelzpunktes, abgetrennt, beispielsweise in einem Phasenscheider oder eine  
15 Mixer-Settler-Apparatur.

Überraschend wurde gefunden, daß der aus der Literatur bekannte Zerfall des Produktes in die Anhydride in erfindungsgemäßer Gegenwart einer Hilfsbase nicht beobachtet wird.

20

Das Carboxyphosphin kann anschließend, falls gewünscht, noch weiter gereinigt werden, beispielsweise durch Waschen oder Umkristallisation. In der Regel sind Reinheiten von 80 Gew% oder mehr, bevorzugt 90 % oder mehr, besonders bevorzugt 95 % oder mehr und  
25 ganz besonders bevorzugt 98 Gew% oder mehr ausreichend.

Das beschriebene Verfahren ist vorteilhaft zur Herstellung von Carboxyphosphinen der Formel (Ia) geeignet.

- 30 Das Carboxyphosphin kann anschließend erfindungsgemäß zu dem Acylphosphinoxid (II) umgesetzt werden.

Die Umlagerung zum Acylphosphinoxid (II) kann thermisch und/oder katalytisch erfolgen.

35

Die Umlagerung kann entweder thermisch in Substanz oder als Lösung oder Dispersion in Lösungsmitteln, beispielsweise den oben angegebenen, bevorzugt den polaren Lösungsmitteln, oberhalb von 100°C, bevorzugt oberhalb von 120°C, besonders bevorzugt oberhalb  
40 von 140°C und ganz besonders bevorzugt oberhalb von 160°C durchgeführt werden.

Wird ein ein Katalysator zugegeben, findet die Umlagerung schneller und schon bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise ober-  
45 halb von 80°C, bevorzugt oberhalb von 100°C und ganz besonders bevorzugt oberhalb von 120°C statt.

Die Dauer der Umsetzung kann von einigen Minuten bis mehrere Stunden betragen, beispielsweise 5 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 3 Stunden und besonders bevorzugt 15 Minuten bis 2 Stunden.

5

Die Bildung von Carboxyphosphin und die Umlagerung können diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich in zwei getrennten Reaktoren aber auch als Eintopfsynthese durchgeführt werden.

10

Die Reaktion kann vorteilhaft in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Gases durchgeführt werden, beispielsweise Stickstoff, Luft, Stickstoff - Sauerstoff - Gemische, Argon, Helium, Kohlenstoffdi- oder -monooxid, bevorzugt Stickstoff

15 oder Argon.

Der Druck, bei dem die erfindungsgemäße Reaktion durchgeführt wird, ist nicht entscheidend, die Reaktion kann bei Unter-, Über- oder Normaldruck ausgeführt werden, bevorzugt bei Normaldruck

20 oder Überdruck bis beispielsweise 5 bar, um unter dem Siedepunkt des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels zu bleiben.

Es ist möglich die Reaktion nur bis zu einem Teilumsatz durchzuführen, beispielsweise bis zu 75 %, bevorzugt bis zu 50 %, besonders bevorzugt bis zu 30 % und ganz besonders bevorzugt bis zu 20 %, Edukt und Produkt zu trennen und das Edukt in die Reaktion zurückzuführen. Die Trennung von Edukt und Produkt kann beispielsweise wie oben beschrieben, bevorzugt durch Destillation fraktionierte Kristallisation oder durch Flüssig-Flüssig-Extraktion geschehen.

30

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion kann beispielsweise erfolgen, indem zumindest ein Teil des voll- oder teilumgesetzten Reaktionsgemischs in einem Gemisch aus mindestens zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität getrennt wird.

35

Verfahrenstechnisch können dafür prinzipiell alle an sich bekannten Extraktionsverfahren und -apparate eingesetzt werden, z.B.

40

solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt mehrstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstrom-

45

fahrweise, sein.

Vorzugsweise werden Siebboden-, Packungs- beziehungsweise Füllkörperkolonnen, Rührbehälter oder Mixer-Settler-Apparate, sowie Kolonnen mit rotierenden Einbauten oder pulsierte Kolonnen eingesetzt.

5

Lösungsmittel höherer Polarität sind beispielsweise Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, Ketone, wie beispielsweise Aceton, iso-Butylmethylketon, Diethylketon, ether,

10 wie beispielsweise Diethylether, iso-Butylmethylether, iso-Butylethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Ethylencarbonat, Propylen-carbonat oder Tetrabutylharnstoff.

15 Lösungsmittel geringerer Polarität sind beispielsweise oder cycloaliphatische aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Petrolethergemische, Leichtbenzine, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Cyclopentan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Toluol oder

20 Xylol-Isomerengemische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylchloroform oder Methylenchlorid.

Das Reaktionsprodukt (Acylphosphinoxid) reichert sich in der

25 Regel in der polarerer Phase an.

Bevorzugte Lösungsmittelsystemes sind Sulfolan/Tetrabutylharnstoff, Sulfolan/Hexan und Methanol/n-Heptan.

30 Der Katalysator kann in substöchiometrischen, stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, bevorzugt in Mengen von 5 bis 100 Mol% bezogen auf das Edukt, besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Mol%.

35

Als Katalysatoren sind beispielsweise geeignet

- Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie z.B. in George A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. I, 201 und

40

284-290 (1963) beschrieben.

- Lewis-saure Ionische Flüssigkeiten

45

- Nucleophile Katalysatoren, wie sie z.B. bei Bender in "Mechanismus of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins", Wiley 1971, S. 147-179 oder in Jerry March "Advanced Organic

Chemistry", 3rd ed. Wiley, 1985, S. 294 f., S. 334, 347 beschrieben sind.

- 5 • Säurechloride, bevorzugt das Säurechlorid der eingesetzten Carbonsäure
- Säureanhydride, bevorzugt das Säureanhydrid der eingesetzten Carbonsäure oder Trifluoressigsäureanhydrid.
- 10 • Alkylhalogenide
- Halogene
- Arbusov-Katalysatoren, wie sie z.B. bei Alok, K. Bhattacharya und G. Thyagarajan, Chem. Rev. 1981, 81, 415-430 beschrieben sind.
- 15 • Photonen (Lichtquanten)
- 20 • Katalysatoren mit gleichzeitig lewis-sauren und lewis-basischen Eigenschaften, wie z.B. Trimethylsilylcyanid oder LiI
- Heterogene Katalysatoren mit lewis-sauren Eigenschaften
- 25 • Übergangsmetalle mit hoher Affinität zu Phosphor, wie z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Bevorzugt sind Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ), Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ), Aluminiumtribromid ( $\text{AlBr}_3$ ), Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), Trifluoressigsäureanhydrid, das Säurechlorid  $\text{R}^1\text{COCl}$  oder Säureanhydrid ( $\text{R}^1\text{CO})_2\text{O}$  der eingesetzten Verbindung (IV), KI, NaI, LiI oder Trimethylsilylcyanid, besonders bevorzugt sind  $\text{AlCl}_3$ , Trifluoressigsäureanhydrid,  $\text{R}^1\text{COCl}$ , ( $\text{R}^1\text{CO})_2\text{O}$  oder KI.

35 Überraschend wurde gefunden, daß die Umlagerung erfindungsgemäß auch mit nicht-perfluorierten Acyloxyphosphanen durchgeführt werden kann.

Ferner überraschend ist es, daß der von Bollmacher und Sartori  
40 berichtete Zerfall von Carboxyphosphinen in Gegenwart von Aminen im erfindungsgemäßen Verfahren nicht stattfindet.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Acylphosphinoxide können beispielsweise als Photoinitiatoren in der Strahlungshärtung verwendet werden.  
45

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

## 5 Beispiele

### Beispiel 1

Herstellung von Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin (TBOP)

10

In einem mit Stickstoff inertisierten Glaskolben wurden 43,1 g 1-Methylimidazol, 300 ml Di-n-butylether und 82,1 g Trimethylbenzoesäure zusammengegeben. Bei 80°C wurden nun unter Rühren 110,3 g Diphenylchlorphosphin innerhalb 62 min in die Reaktionsmischung

15 getropft, wobei sich die Mischung zunächst eintrübte und sich wenig später zwei flüssige Phasen ausbildeten. Man rührte noch 3 Stunden bei 80°C nach und führte bei 80°C eine Phasentrennung durch.

20 Die Oberphase wurde abgekühlt, wobei 151,8 g TBOP in Form farbloser Kristalle ausfielen. Das TBOP wurde abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 87 %.

### Beispiel 2

25

Umlagerung von Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin in Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (TPO)

5 g TBOP wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und aufgeheizt. Bei ca. 80°C schmolz das TBOP. Nach 45 min bei 220°C war die Reaktionsmischung intensiv gelb gefärbt.

Das TPO fiel als gelbes Öl an und wurde mittels IR, UV, <sup>31</sup>P-NMR charakterisiert.

35

### Beispiel 3

5 g TBOP wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 180°C aufgeheizt. Nach 253 min wurde eine Probe

40 entnommen und mittels <sup>31</sup>P NMR untersucht. Der Umsatz an TBOP betrug laut <sup>31</sup>P-NMR 93,9 %.

### Beispiel 4

45 5 g TBOP und 0,26 g Trimethylbenzoylchlorid (TMBC) wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 158°C aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Nach

170 min wurde eine Probe untersucht. Das TPO fiel als gelbes Öl an.

#### Beispiel 5

5

5 g TBOP und 0,2 g  $\text{AlCl}_3$  wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 180°C aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 36 min als gelbes Öl an.

10

#### Beispiel 6

5 g TBOP und 0,2 g Kaliumiodid wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 180°C aufgeheizt, wobei sich  
15 der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 39 min als gelbes Öl an.

#### Beispiel 7

20 5 g TBOP und 0,2 g Kaliumiodid wurden mit 10 mol% Trifluoressigsäureanhydrid in Dimethylacetamid in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 165°C aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 15 min als gelbes Öl an.

25

30

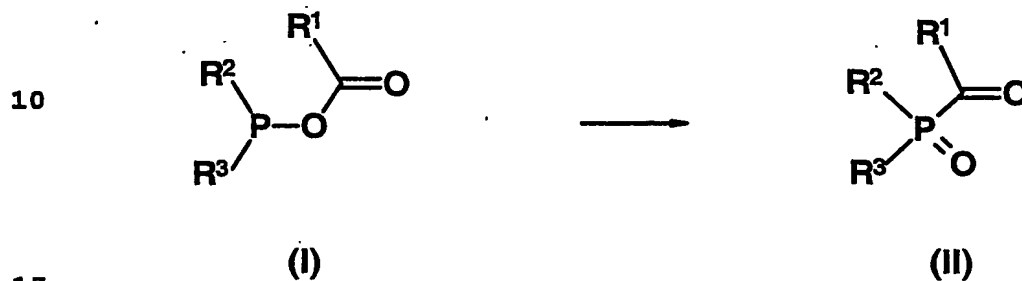
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acylphosphinoxiden (II), dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Carboxyphosphine (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden,



worin

20  $\text{R}^1$   $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Aryl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden aromatischen Heterocyclen, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, und

25  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Aryl,  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkoxy oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen, wobei die genannten Reste jeweils

30 durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, ferner ein Metall, eine Gruppe  $-\text{O}^+\text{Kation}$  oder Halogen,

35

40 bedeuten.

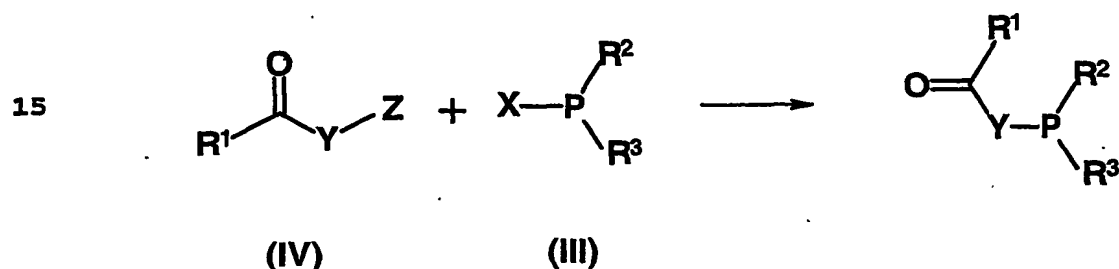
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Anwesenheit eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  oder in Anwesenheit eines Katalysators oberhalb von  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
- 45

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol% Katalysator bezogen auf das Edukt (I) eingesetzt werden.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Friedel-Crafts-Katalysatoren, Lewis-saure Ionische Flüssigkeiten, Nucleophile Katalysatoren, Säurechloride, Säureanhydride, Alkylhalogenide, Halogene, Arbusov-Katalysatoren, Katalysatoren mit gleichzeitig lewis-sauren und lewis-basischen Eigenschaften und Übergangsmetalle mit hoher Affinität zu Phosphor.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Phenyl, Toly1, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2- 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 20 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methylnaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylamino-phenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrryl und Dimethylpyrryl.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 30 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl, Phenyl, Toly1, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 2-, 3- oder
- 45



4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,6-Dichlorbenzoyl.

- 10 7. Verfahren zur Herstellung von Carboxyphosphinen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Umsetzung gemäß



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

X Halogen, Pseudohalogen, un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff oder Sulfuryloxy,

Y Sauerstoff, Schwefel, un- oder monosubstituierten Stickstoff und

Z Wasserstoff, oder ein Äquivalent eines Kations

bedeuten,

bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer Hilfsbase durchgeführt wird, die protoniert als Salz mit den anionischen Verbindungen von (IV) R<sup>1</sup>(CO)Y<sup>-</sup> oder (III) X<sup>-</sup> ein Salz mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 160°C bildet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase ausgewählt ist aus der Gruppe 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin (α-Picolin), 3-Methylpyridin (β-Picolin), 4-Methylpyridin (γ-Picolin), 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chino-

- lin, Isochinolin, Pyridin, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol, 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol.
- 5
10. Verwendung von Carboxyphosphinen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8, zur Herstellung von Acylphosphinoxiden (II) gemäß Anspruch 1.
- 10
11. Verwendung von Acylphosphinoxiden der Formel (II) wie in Anspruch 1, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Photoinitiator in der Strahlungshärtung.
- 15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/53 C07F9/46 C07F9/32 C07F9/30 C07F9/40  
C07F9/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AL'FONSOV V.A. ET AL.: "S-Acetyl phosphorothioites: synthesis, isomerism, and some reactions" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 58, no. 8, - 20 January 1989 (1989-01-20) pages 1548-1553, XP002266089 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US the whole document	1-10
A	EP 0 007 508 A (BASF) 6 February 1980 (1980-02-06) cited in the application the whole document	1-6,11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 January 2004

Date of mailing of the international search report

22/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10150

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SLUGGETT G. W. ET AL.: "(2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphine oxide photochemistry. A direct time-resolved spectroscopic study of both radical fragments" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 117, no. 18, - 1995 pages 5148-5153, XP002266090 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 Seite 5151, Gleichung 9	1-6
X	LINDNER E. ET AL.: "Synthese und Stabilisierung von (Benzoyl- und Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan und Vergleich mit den entsprechenden isomeren Aroyldiphenylphosphanoxiden" ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., vol. 36b, 1981, pages 297-300, XP008025993 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 cited in the application siehe Experimentelles I	7-9
X	BRIERLEY J. ET AL.: "The relative apicophilicities of pseudohalogen substituents in five-coordinate phosphoranes" PHOSPHORUS AND SULFUR, vol. 7, 1979, pages 167-169, XP008025989 GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS- GB ISSN: 0308-664X cited in the application Seite 169, Spalte 2	7-9
X	US 2 659 747 A (RICHARD W. YOUNG) 17 November 1953 (1953-11-17) the whole document	7-9
X	TANI K. ET AL.: "Acylothio- and thioacylthiophosphines ((RCES)nPPh3-n, E=O, S; n=1-3): Synthesis and structural analysis" BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN., vol. 73, no. 5, - May 2000 (2000-05) pages 1243-1252, XP002266091 JAPAN PUBLICATIONS TRADING CO. TOKYO., JP ISSN: 0009-2673 the whole document	7-9
	-/-	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10150

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SINITSA A.D. ET AL.: "Phosphorylation of N-substituted carboxamides with phosphorochloridites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 56, no. 6, - 20 November 1986 (1986-11-20) pages 1113-1118, XP002266092 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US the whole document</p>	7-9
X	<p>BURGADA R.: "Mécanisme d'acidolyse de la liaison PIII N et d'aminolyse de la liaison PIII OC(O)" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE. 1 PARTIE - CHIMIE ANALYTIQUE, MINERALE ET PHYSIQUE., no. 11, 1972 - November 1972 (1972-11), pages 4161-4163, XP002266093 SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS., FR the whole document</p>	7-9
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) &amp; JP 10 120691 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 12 May 1998 (1998-05-12) abstract</p>	7-9
X	<p>NECAS M. ET AL.: "The first six membered genuine heterocycle: (Ph<sub>3</sub>PCu(Ph<sub>2</sub>P(S)-N-C(O)Ph))" PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol. 169, 2001, pages 55-58, XP008026049 GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, GB ISSN: 1042-6507 figure 1</p>	7-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 7508	A	06-02-1980	DE 2830927 A1	31-01-1980
			DE 2909992 A1	02-10-1980
			DE 2909994 A1	02-10-1980
			CA 1138877 A1	04-01-1983
			DE 2965566 D1	07-07-1983
			DK 171353 B1	16-09-1996
			DK 436582 A	01-10-1982
			DK 436682 A ,B,	01-10-1982
			EP 0007508 A2	06-02-1980
			ES 482450 A1	01-04-1980
			FI 792196 A ,B,	15-01-1980
			FI 840240 A ,B,	20-01-1984
			JP 1492344 C	20-04-1989
			JP 55015471 A	02-02-1980
			JP 63040799 B	12-08-1988
			NO 792333 A	15-01-1980
			NO 841028 A ,B,	15-01-1980
			NO 841029 A ,B,	15-01-1980
			US 4324744 A	13-04-1982
			CA 1129703 A1	17-08-1982
			DE 2967111 D1	16-08-1984
			EP 0059988 A1	15-09-1982
			US 4292152 A	29-09-1981
			US 4385109 A	24-05-1983
			CA 1129422 A1	10-08-1982
			DE 2967264 D1	22-11-1984
			EP 0057474 A2	11-08-1982
			US 4298738 A	03-11-1981
			US 4710523 A	01-12-1987
US 2659747	A	17-11-1953	NONE	
JP 10120691	A	12-05-1998	NONE	

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10150

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07F9/53 C07F9/46 C07F9/32 C07F9/30 C07F9/40 C07F9/38		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AL'FONSOV V.A. ET AL.: "S-Acetyl phosphorothioites: synthesis, isomerism, and some reactions" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., Bd. 58, Nr. 8, - 20. Januar 1989 (1989-01-20) Seiten 1548-1553, XP002266089 CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 007 508 A (BASF) 6. Februar 1980 (1980-02-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6, 11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 6. Januar 2004		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 22/01/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SLUGGETT G. W. ET AL.: "(2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphine oxide photochemistry. A direct time-resolved spectroscopic study of both radical fragments" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 117, Nr. 18, - 1995 Seiten 5148-5153, XP002266090 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 Seite 5151, Gleichung 9	1-6
X	LINDNER E. ET AL.: "Synthese und Stabilisierung von (Benzoyl- und Pentafluorbenzoyloxy)diphenylphosphan und Vergleich mit den entsprechenden isomeren Aroyldiphenylphosphanoxiden" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., Bd. 36b, 1981, Seiten 297-300, XP008025993 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 in der Anmeldung erwähnt siehe Experimentelles I	7-9
X	BRIERLEY J. ET AL.: "The relative apicophilicities of pseudohalogen substituents in five-coordinate phosphoranes" PHOSPHORUS AND SULFUR , Bd. 7, 1979, Seiten 167-169, XP008025989 GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS- GB ISSN: 0308-664X in der Anmeldung erwähnt Seite 169, Spalte 2	7-9
X	US 2 659 747 A (RICHARD W. YOUNG) 17. November 1953 (1953-11-17) das ganze Dokument	7-9
X	TANI K. ET AL.: "Acylothio- and thioacylthiophosphines ((RCES) <sub>n</sub> PPh <sub>3-n</sub> , E=O, S; n=1-3): Synthesis and structural analysis" BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN., Bd. 73, Nr. 5, - Mai 2000 (2000-05) Seiten 1243-1252, XP002266091 JAPAN PUBLICATIONS TRADING CO. TOKYO., JP ISSN: 0009-2673 das ganze Dokument	7-9
	--- -/--	



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>SINITSA A.D. ET AL.: "Phosphorylation of N-substituted carboxamides with phosphorochloridites"  JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR.,  Bd. 56, Nr. 6,  - 20. November 1986 (1986-11-20) Seiten  1113-1118, XP002266092  CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK., US  das ganze Dokument</p>	7-9
X	<p>BURGADA R.: "Mécanisme d'acidolyse de la liaison PIII N et d'aminolyse de la liaison PIII OC(O)"  BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE.  1 PARTIE - CHIMIE ANALYTIQUE, MINERALE ET PHYSIQUE.,  Nr. 11, 1972 - November 1972 (1972-11),  Seiten 4161-4163, XP002266093  SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS., FR  das ganze Dokument</p>	7-9
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 1998, no. 10,  31. August 1998 (1998-08-31)  &amp; JP 10 120691 A (SUMITOMO CHEM CO LTD),  12. Mai 1998 (1998-05-12)  Zusammenfassung</p>	7-9
X	<p>NECAS M. ET AL.: "The first six membered genuine heterocycle:  (Ph<sub>3</sub>PCu(Ph<sub>2</sub>P(S)-N-C(O)Ph))"  PHOSPHORUS, SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS,  Bd. 169, 2001, Seiten 55-58, XP008026049  GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS,  AMSTERDAM, GB  ISSN: 1042-6507  Abbildung 1</p>	7-9

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 7508	A	06-02-1980	DE 2830927 A1 31-01-1980
			DE 2909992 A1 02-10-1980
			DE 2909994 A1 02-10-1980
			CA 1138877 A1 04-01-1983
			DE 2965566 D1 07-07-1983
			DK 171353 B1 16-09-1996
			DK 436582 A 01-10-1982
			DK 436682 A ,B, 01-10-1982
			EP 0007508 A2 06-02-1980
			ES 482450 A1 01-04-1980
			FI 792196 A ,B, 15-01-1980
			FI 840240 A ,B, 20-01-1984
			JP 1492344 C 20-04-1989
			JP 55015471 A 02-02-1980
			JP 63040799 B 12-08-1988
			NO 792333 A 15-01-1980
			NO 841028 A ,B, 15-01-1980
			NO 841029 A ,B, 15-01-1980
			US 4324744 A 13-04-1982
			CA 1129703 A1 17-08-1982
			DE 2967111 D1 16-08-1984
			EP 0059988 A1 15-09-1982
			US 4292152 A 29-09-1981
			US 4385109 A 24-05-1983
			CA 1129422 A1 10-08-1982
			DE 2967264 D1 22-11-1984
			EP 0057474 A2 11-08-1982
			US 4298738 A 03-11-1981
			US 4710523 A 01-12-1987
US 2659747	A	17-11-1953	KEINE
JP 10120691	A	12-05-1998	KEINE